



(51) МПК

C01G 1/02 (2006.01)*B82B 1/00* (2006.01)*C01F 11/00* (2006.01)*C01F 17/00* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2007146531/15, 12.12.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
12.12.2007

(43) Дата публикации заявки: 20.06.2009

(45) Опубликовано: 10.03.2010 Бюл. № 7

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: ЕР 1777205 А1, 25.04.2007. ПОМОГАЙЛО
А.Д. и др. Наночастицы металлов в
полимерах. - М.: Химия, 2002, с.294, 380.
ПОМОГАЙЛО А.Д. Метаполимерные
наноккомпозиты с контролируемой
молекулярной архитектурой. Журнал
Российского химического общества им. Д.И.
Менделеева, 2002, т.XLVI, №5, с.65. CN
1669936 А, 21.09.2005. CN 1834018 А,
20.09.2006. US (см. прод.)

Адрес для переписки:

620072, г.Екатеринбург, Сиреневый б-р, 14,
кв.41, А.А. Остроушко

(72) Автор(ы):

Остроушко Александр Александрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

ГОУ ВПО Уральский государственный
университет им. А.М. Горького (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в
химической промышленности для получения
материалов электронной техники,
катализаторов и модифицирующих добавок к
строительным материалам. Водный раствор
солей, легко разлагаемых термически,
смешивают с водорастворимым неионогенным
полимером, таким как поливиниловый спирт с
молекулярной массой от 15000 до 100000 или
поливинилпирролидон с молекулярной массой

от 25000 до 360000. Полученный
полимерно-солевой раствор наносят на
подложку и сушат. Образовавшуюся пленку
отделяют от подложки и сжигают с
инициированием воспламенения. Размер частиц
получающегося сложного оксида зависит от
молекулярной массы исходного полимера.
Изобретение позволяет получать кристаллы $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ с размером частиц от 40 до 70 нм
и кристаллы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ с размером частиц
от 0,5 до 10 мкм. 1 ил., 3 табл.

(56) (продолжение):

5788950 А, 04.08.1998. RU 2048617 С1, 20.11.1995. WO 2005/0404477 А2, 06.05.2005. SU 954399 А1,
30.08.1982. RU 2055038 С1, 27.02.1996.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C01G 1/02 (2006.01)*B82B 1/00* (2006.01)*C01F 11/00* (2006.01)*C01F 17/00* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2007146531/15, 12.12.2007**(24) Effective date for property rights:
12.12.2007(43) Application published: **20.06.2009**(45) Date of publication: **10.03.2010 Bull. 7**

Mail address:

**620072, g.Ekaterinburg, Sirenevij b-r, 14, kv.41,
A.A. Ostroushko**

(72) Inventor(s):

Ostroushko Aleksandr Aleksandrovich (RU)

(73) Proprietor(s):

**GOU VPO Ural'skij gosudarstvennyj universitet
im. A.M. Gor'kogo (RU)****(54) METHOD OF PRODUCING COMPLEX METAL OXIDES**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: aqueous salt solution which is easily thermally decomposable is mixed with a water-soluble non-ionic polymer such as polyvinyl alcohol with molecular mass ranging from 15000 to 100000 or polyvinyl pyrrolidone with molecular mass ranging from 25000 to 360000. The obtained polymer-salt solution is deposited onto a substrate and dried. The formed film is separated from the substrate and burnt

with flame initiation. The size of particles of the obtained complex oxide depends on molecular mass of the initial polymer. The invention enables production of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ crystals with particle size from 40 to 70 nm and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crystals with particle size from 0.5 to 10 mcm.

EFFECT: high output of end product.

1 dwg, 3 tbl, 3 ex

Настоящее изобретение относится к области получения порошков оксидов и сложных оксидов металлов и может быть использовано в химической промышленности для получения материалов электронной техники, заготовок для изготовления топливных элементов и других источников тока, синтеза катализаторов, модифицирующих добавок к строительным материалам и пр.

Известен способ получения высокодисперсных литий-металл оксидов (см., например, патент РФ №2240974, дата опубликования 27.11.2004 года), в частности литий-марганец оксида $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, литий-никель оксида Li_xNiO_2 , литий кобальт оксида Li_xCoO_2 , применяемых преимущественно для изготовления катодных масс в ячейках литий-ионных аккумуляторов. Способ получения литий-металл оксидов с использованием соединений лития и соединений металлов в виде смешанных водных растворов нитратов металлов и лития, подаваемых в струю высокотемпературного теплоносителя с последующим выделением дисперсного продукта из паропылегазовой смеси, заключается в том, что в исходный раствор вводят углевод, в качестве высокотемпературного теплоносителя используют инертные газы, а выделенный из паропылегазового потока дисперсный продукт подвергают дополнительной термообработке в окислительной атмосфере при температуре, не превышающей температуру распада однофазной структуры литий-металл оксида. Поскольку традиционные способы получения литированных оксидов кобальта, никеля и марганца достаточно сложны и трудоемки, использование предлагаемого способа позволяет более просто получать однородные высокодисперсные порошки литий-металл оксидов требуемой кристаллической структуры.

Известен способ и установка для получения наноразмерных частиц (см., например, патент WO/2005/037709, дата опубликования 28.04.2005 года) в ходе пиролиза диспергированных жидкофазных материалов (прекурсоров), т.е. в ходе так называемого спрей-пиролиза. Установка включает в себя емкости с исходными прекурсорами, смеситель прекурсоров с ультразвуковым устройством для их распыления в газовый поток, термический реактор и последующий за ним пылеуловитель. В дальнейшем из подобных порошкообразных материалов может быть получен целый ряд продуктов: полупроводники, катализаторы и т.д.

Известен способ получения нанопористых сверхмелких порошков из альфа оксида алюминия (см., например, заявку на выдачу патента РФ №2005130530, дата публикации заявки 10.03.2006 года; номер международной публикации WO 2004/089828, дата публикации 21.10.2004 года), в котором используется неорганический золь, содержащий, по меньшей мере, один предшественник (прекурсор) оксида алюминия и множество затравочных частиц из альфа оксида алюминия. К золю добавляют, по меньшей мере, один растворимый в воде органический полимер. Далее проводят сублимационную сушку органического - неорганического золя для получения твердого геля и обжиг твердого геля при температуре, позволяющей осуществить выгорание органического полимера и вызвать образование нанопористого порошка из альфа оксида алюминия, содержащего взаимосвязанные первичные частицы из альфа оксида алюминия.

Известен способ получения сложных оксифторидов (см. патент РФ №2055038, дата публикации 27.02.1996 года), в котором смесь исходных компонентов готовят в виде водного раствора, содержащего 0,1-10 мас.% солей металлических компонентов, 1-50 мас.% водорастворимого полимера и фторид аммония. Порошок получают следующим образом. Раствор разливают в пластиковые кюветы и сушат с помощью инфракрасной лампы при 60°C до образования пленки, которую отделяют и

обжигают при 890°C в течение 4 ч.

Наиболее близким к настоящему изобретению является патент EP 1777205 (дата публикации 25.04.2007), формула изобретения которого в основном пункте предусматривает способ получения сложного оксида типа перовскита, включающий стадию растворения нитрата редкоземельного элемента, нитрата щелочного металла, нитрата магния и органического полимера в растворителе с образованием раствора, стадию активного перемешивания раствора, стадию приготовления прекурсора из полученного раствора путем нагревания и высушивания, стадию обжига порошка прекурсора в атмосфере.

Общим недостатком приведенных выше аналогов и прототипа является отсутствие целенаправленного и предсказуемого воздействия, способного регулировать величину частиц получаемых порошков.

Общим для вышеприведенных технических решений является получение продукционных растворов и их обработка, включающая в себя первоначальное удаление воды (сушка) и последующее термическое воздействие на полученный прекурсор.

Задача настоящего изобретения заключается в создании более совершенного способа получения оксидов и сложных оксидов металлов.

Технический результат настоящего изобретения состоит в регулировании размеров частиц или кристаллитов получаемых порошкообразных продуктов.

Для достижения указанного технического результата в способе получения сложных оксидов металлов в порошкообразном виде, включающем получение водного раствора, в состав которого входит неионогенный водорастворимый полимер и соли, содержащие ионы металлов, удаление воды из полученного раствора и последующее термическое воздействие на полученный прекурсор сложного оксида, используют соли, легко разлагающиеся термически, в качестве неионогенного водорастворимого полимера с переменной молекулярной массой используют поливиниловый спирт или поливинилпирролидон, полученный водный раствор наносят сначала на инертную подложку, сушат для удаления воды из полученного прекурсора, отделяют образующуюся пленку от подложки, осуществляют термическое воздействие на полученный прекурсор сложного оксида путем сжигания пленки с иницированием воспламенения, причем для увеличения размеров кристаллитов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ от 2,8 до 10 мкм используют поливиниловый спирт с молекулярной массой соответственно от 15000 до 100000, для увеличения размеров кристаллитов $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ от 40-50 до 60-70 нм используют поливиниловый спирт с молекулярной массой соответственно 15000 и 50000, для получения кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ размером 7,2 мкм и 0,5 мкм берут поливинилпирролидон с молекулярной массой 25000 и 360000 соответственно.

Сущность настоящего изобретения состоит в следующем.

В настоящее время достаточно широкое применение в технологии сложных оксидов находят полимеры (см., например: 1) патент РФ №2048617, дата опубликования 20.11.1995 года; 2) патент РФ №2048618, дата опубликования 20.11.1995 года; 3) WO 2002/094711, дата опубликования 28.11.2002 года; 4) WO 2006/022255, дата опубликования 02.03.2006 года; 5) WO 2006/001154, дата опубликования 05.01.2006 года и т.д.).

В наших исследованиях в качестве полимерных составляющих частей композиций, используемых для синтеза оксидных материалов, были выбраны готовые неионогенные водорастворимые полимеры промышленного производства: в первую

очередь поливиниловый спирт, а также поливинилпирролидон, метилцеллюлоза (МЦ), полиакриламид, полиэтиленгликоль и полиэтиленоксид. Эти высокомолекулярные вещества позволяют достаточно просто и быстро получать исходные полимерно-солевые растворы с различными солями в широком диапазоне рН, концентраций полимерных и солевых компонентов, не образуя осадков.

В качестве исходных солей, содержащих ионы металлов, для синтеза сложных оксидов целесообразно выбирать соли, легко разлагающиеся термически. К таковым относятся органические соли (ацетаты, формиаты, цитраты, тартраты и др.); среди неорганических солей наиболее пригодны нитраты, хотя возможно применение некоторых сульфатов и даже галогенидов.

При получении сложнооксидных порошков содержание солей металлических компонентов в растворах берут обычно 0,1-10 мас.%. Концентрация полимерной части составляет обычно 1-50 мас.%. При выборе нужных концентраций целесообразно руководствоваться имеющимися в литературе данными по диаграммам растворимости полимеров в воде и сведениями о растворимости солей, в том числе в имеющих практическое значение тройных системах. Обычно используемые нитраты, формиаты, ацетаты удовлетворяют требованиям к устойчивости растворов.

Собственно порошки сложных оксидов могут быть получены в основном двумя способами. Выше указан способ, при котором проводят диспергирование полимерно-солевого раствора в нагретый термохимический реактор. При распылении растворов, содержащих полимер, в нагретый термохимический реактор происходит, прежде всего, удаление воды из капли и далее экзотермическая окислительно-восстановительная реакция. Обычно пиролиз начинается при температурах 120-160°C. Температура, развивающаяся при пиролизе, может достигать 600-1000°C и более.

Целесообразен способ получения сложных оксидов в порошкообразном виде, в котором также проводят приготовление полимерно-солевого раствора. Для этого обычно готовят отдельно растворы солей с заданной стехиометрией металлических компонентов (содержание последних в пределах 0,1-10 мас.%) и водные растворы полимеров с концентрациями порядка 1-50 мас.%. Далее проводят смешивание полимерной и солевой частей в нужных пропорциях. Основной процесс включает в себя разлив рабочих растворов на поверхности индифферентных носителей и удаление воды из растворов (сушку последних) с получением прекурсора в виде пленки. Полученную пленку далее либо оставляют на подложке, либо отделяют от нее и сжигают при начальной инициации воспламенения.

Воспламенение можно инициировать, например, путем нанесения на пленку небольшого количества (несколько капель) горючей жидкости, не дающей неорганических примесей в получаемом сложном оксиде (спирт, ацетон и пр.), и дальнейшего воздействия открытым пламенем. Процесс горения пленки является особенно устойчивым в тех случаях, когда ионы металлов, входящих в состав сложного оксида, могут менять степень окисления. В этом случае они оказывают каталитическое воздействие на экзотермическую окислительно-восстановительную реакцию между нитратом и полимером. К таким случаям относится получение кобальтитов, манганитов, ферритов, купратов, молибдатов, соединений, содержащих серебро и пр.

Следует отметить, что заявлен способ формирования частиц порошка, содержащий смешивание, по меньшей мере, одного вида соли металла, соединения металла, неорганического иона или раствора предшественника с, по меньшей мере, одним

видом органического растворителя и непосредственное воспламенение смешанного раствора с созданием самоподдерживающегося пламени для получения частиц порошка (см., заявку на выдачу патента РФ №2003124957, дата опубликования 10.01.2005 года; номер международной публикации данной заявки WO 02/05718, дата опубликования 25.07.2002 года). Однако недостаток данного способа состоит в излишних затратах органического растворителя.

Нами установлено, что разложение солей при нагревании композиций, особенно нитратных, происходит в присутствии полимеров при значительно более низких температурах и протекает очень энергично, что обусловлено как эффектами комплексообразования, так и окислительно-восстановительным взаимодействием солей с полимером (для нитратов). Нитратно-полимерные системы имеют ярко-выраженный экзотермический эффект при разложении вместо эндотермического для чистых солей. Это позволяет снизить температуру синтеза сложных оксидов ниже температуры интенсивного спекания и рекристаллизации, что особенно важно при получении каталитических материалов с высокой удельной поверхностью. Использование подобных систем для синтеза сложнооксидных материалов позволяет также избежать и высоких концентраций остаточного углерода в конечных продуктах.

Установлено что на кристаллизацию солей существенным образом влияет не только природа полимера, но и его молекулярная масса. С размером солевых кристаллов в пленке и каплях при диспергировании полимерно-солевых растворов связан размер кристаллитов в получаемом сложном оксиде, что позволяет регулировать целенаправленно размеры последнего за счет варьирования молекулярной массы полимера.

Пример 1, Получение сложного оксида $\gamma\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBC) проводили путем приготовления полимерно-солевого раствора с последующим нанесением его на инертную подложку, сушкой, отделением образовавшейся пленки и ее сжигания при инициировании воспламенения. В качестве полимера применяли поливиниловый спирт с различной молекулярной массой. В качестве солей применяли нитраты соответствующих металлов. Результаты приведены в нижерасположенной табл.1.

Таблица 1	
Молекулярная масса поливинилового спирта	Средний размер кристаллов YBC, мкм
15000	2.8
22000	2.3
50000	8.3
72000	9.8
100000	10.0

Полученные данные в полной мере отражают установленную зависимость между размерами кристаллов собственно нитратов в пленках, полученных из полимерно-солевых растворов, и размерами кристаллитов оксидов после пиролиза пленок.

Зависимость максимального размера кристаллов нитратов в пленках, образованных из полимерно-солевых растворов, содержащих поливиниловый спирт, от молекулярной массы поливинилового спирта приведена на фиг.1.

На фиг.1 приведены данные для следующих солей: а - нитрат меди, б - нитрат иттрия, в - нитрат бария.

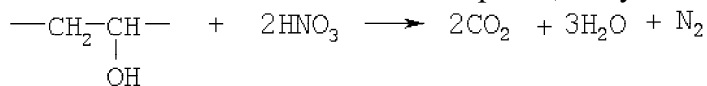
Пример 2. Получение сложного оксида $\gamma\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBC) проводили путем приготовления полимерно-солевого раствора с последующим нанесением его на

инертную подложку, сушкой, отделением образовавшейся пленки и ее сжигания при инициировании воспламенения.

В качестве полимера применяли поливинилпирролидон с различной молекулярной массой. В качестве солей применяли нитраты соответствующих металлов. Результаты приведены в нижерасположенной табл. 2.

Таблица 2	
Молекулярная масса поливинилпирролидона	Средний размер кристаллов УВС, мкм
25000	7.2
360000	0.5

Пример 3. Синтез сложного оксида $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ был проведен путем распыления водных растворов нитратов лантана, стронция и марганца в термохимическом реакторе. Температура реактора 650°C . Соотношение компонентов было выбрано, исходя из следующих условий. Количество взятых нитратов металлов было пересчитано в эквивалентное количество азотной кислоты, исходя из содержания нитратных групп. За $k=1$ было принято стехиометрическое количество полимера в окислительно-восстановительной реакции с участием полимера, нитратов:



При проведении опытов выбрали значение $k=2$. Содержание солей в исходном растворе составило при этом 5 мас.%. В качестве полимера использовали поливиниловый спирт. Результаты приведены в нижерасположенной табл.3.

Таблица 3	
Молекулярная масса поливинилового спирта	Средний размер кристаллитов $\text{La}_{0,7}\text{Si}_{0,3}\text{MnO}_3$, нм
15000	40-50
50000	60-70

Приведенными примерами подтверждена целесообразность настоящего изобретения, приводящего к реализации заявленного технического результата, а именно к созданию более совершенного способа получения оксидов и сложных оксидов металлов с возможностью целенаправленного регулирования размеров получаемых порошкообразных продуктов.

Формула изобретения

Способ получения сложных оксидов металлов в порошкообразном виде, включающий получение водного раствора, в состав которого входит водорастворимый неионогенный полимер и соли, содержащие ионы металлов, удаление воды из полученного раствора и последующее термическое воздействие на полученный прекурсор сложного оксида, отличающийся тем, что используют соли, легко разлагающиеся термически, в качестве неионогенного водорастворимого полимера с переменной молекулярной массой используют поливиниловый спирт или поливинилпирролидон, полученный водный раствор сначала наносят на инертную подложку, сушат для удаления воды из полученного прекурсора, отделяют образующуюся пленку от подложки, осуществляют термическое воздействие на полученный прекурсор сложного оксида путем сжигания пленки с инициированием воспламенения, причем для увеличения размеров кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ от 2,8 до 10 мкм используют поливиниловый спирт с молекулярной массой соответственно

от 15000 до 100000, для увеличения размеров кристаллитов $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ от 40-50 до 60-70 нм используют поливиниловый спирт с молекулярной массой соответственно 15000 и 50000, для получения кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ размером 7,2 мкм и 0,5 мкм берут поливинилпирролидон с молекулярной массой 25000 и 360000 соответственно.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

